

BEST AVAILABLE COPY
PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

A4

(11)Publication number : 2003-261697
(43)Date of publication of application : 19.09.2003

(51)Int.Cl.

C08J 5/22
B01J 39/04
B01J 39/20
B01J 47/12
C08F 8/36
C08F259/08
H01B 1/06
H01B 13/00
// H01M 8/02
H01M 8/10

(21)Application number : 2002-063273

(71)Applicant : JAPAN ATOM ENERGY RES INST
NITTO DENKO CORP

(22)Date of filing : 08.03.2002

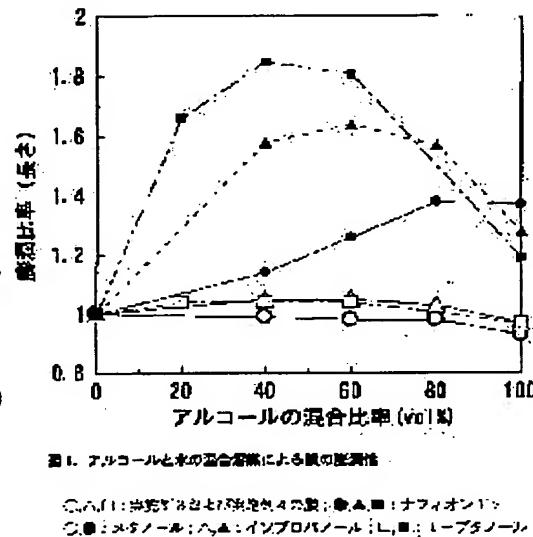
(72)Inventor : YOSHIDA MASARU
MORITA YOSUKE
SUWA TAKESHI
ASANO MASAHIRO
NISHIYAMA SOJI

(54) FLUOROPOLYMER ION EXCHANGER MEMBRANE HAVING EXCELLENT OXIDATION RESISTANCE AND WIDELY RANGING ION EXCHANGE CAPACITY AND MANUFACTURING METHOD THEREOF

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide an ion exchange membrane which is a fluoropolymer ion exchange membrane that is at a low cost and has a wide ion exchange capacity and is particularly suitable for a fuel cell.

SOLUTION: The fluoropolymer ion exchange membrane has such characteristics that after a specific hydrocarbon based monomer, an acrylic monomer, or a fluoroethylene monomer are cografted with a long-chain branched polytetrafluoroethylene membrane against the fluorine monomer having a halogen group and polymerizable double bond, the halogen group in a cografted chain is made to be a sodium sulfonate group by a solution of sodium sulfite or sodium hydrogen sulfite, and moreover, it is made to be a sulfon acid group, a grafting ratio of the ion exchange membrane is 10-150%, and an ion exchange capacity is 0.3-3.0 meq/g, and a manufacturing method thereof is also provided.



LEGAL STATUS

[Date of request for examination] 19.05.2003

[Date of sending the examiner's decision of rejection] 05.07.2005

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number] 3739713

[Date of registration] 11.11.2005
[Number of appeal against examiner's decision of 2005-14714
rejection]
[Date of requesting appeal against examiner's decision 02.08.2005
of rejection]
[Date of extinction of right]

(19)日本国特許庁 (JP)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開2003-261697

(P2003-261697A)

(43)公開日 平成15年9月19日 (2003.9.19)

(51) Int.Cl. ⁷	識別記号	F I	テ-マコト ⁸ (参考)
C 0 8 J 5/22	1 0 1	C 0 8 J 5/22	1 0 1 4 F 0 7 1
	C E W		C E W 4 J 0 2 6
B 0 1 J 39/04		B 0 1 J 39/04	Z 4 J 1 0 0
39/20		39/20	A 5 G 3 0 1
47/12		47/12	C 5 H 0 2 6
	審査請求 有	請求項の数 11 O L (全 14 頁)	最終頁に続く

(21)出願番号 特願2002-63273(P2002-63273)

(22)出願日 平成14年3月8日 (2002.3.8)

(71)出願人 000004097
日本原子力研究所
千葉県柏市末広町14番1号

(71)出願人 000003964
日東重工株式会社
大阪府茨木市下穂積1丁目1番2号

(72)発明者 吉田 勝
群馬県高崎市綿貫町1233番地 日本原子力
研究所高崎研究所内

(74)代理人 100089705
弁理士 社本 一夫 (外5名)

最終頁に続く

(54)【発明の名称】 優れた耐酸化性と広範囲なイオン交換容量を有するフッ素系高分子イオン交換膜及びその製造方法

(57)【要約】

【課題】 低コストで優れた耐酸化性と広いイオン交換容量を有するフッ素系高分子イオン交換膜であり、特に燃料電池に適したイオン交換膜を提供する。

【解決手段】 長鎖分岐型ポリテトラフルオロエチレン膜に、ハロゲン基と重合性二重結合を有するフッ素系モノマーに対し、特定の炭化水素系モノマー、アクリル系モノマー、若しくはフルオロエチレン系のモノマーを共グラフトさせた後、共グラフト鎖中のハロゲン基を亜硫酸ナトリウム、若しくは、亜硫酸水素ナトリウムの溶液でスルホン酸ナトリウム基とし、これをさらにスルホン酸基とすることを特徴としたフッ素系高分子イオン交換膜、かつ、このイオン交換膜のグラフト率が10~150%、イオン交換容量が0.3~3.0 m e q/gであることを特徴とするフッ素系高分子イオン交換膜、および、その製造方法。

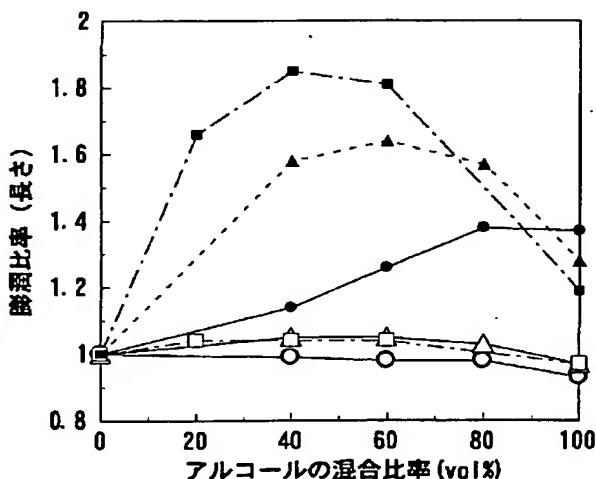


図1. アルコールと水の混合溶媒による膜の親水性

○,△,□: 実例3および実例4の膜; ●,▲,■: ナフィオン 117
○,●: メタノール; △,▲: イソプロパノール; □,■: イーブタノール

【特許請求の範囲】

【請求項1】 長鎖分岐型ポリテトラフルオロエチレンに、下記の(A)から選ばれた1種類以上のモノマーと(B)の中から選ばれた1種類以上のモノマーを放射線照射によって共グラフト重合させ、得られた共グラフトした長鎖分岐型ポリテトラフルオロエチレンを亜硫酸ナトリウム(Na₂SO₃)、若しくは、亜硫酸水素ナトリウム(NaHSO₃)の水溶液、または、これらの水溶液とイソプロピルアルコールの混合溶液中で反応させて、該共グラフト鎖中のハロゲン基[-X]をスルホン酸ナトリウム基[-SO₃Na]とし、引き続き、得られた共グラフト鎖中のスルホン酸ナトリウム基を硫酸溶液でスルホン酸基[-SO₃H]としたフッ素系高分子イオン交換膜。

(A) CF₂=CF((CH₂)₁~₄X) (Xはハロゲン基で-Br、または、-Cl) のモノマー

(B) 以下のモノマー群

a. 炭素数4以下で、重合性二重結合を有する炭化水素系モノマー

b. CH₂=CH(COOH)、CH₂=CH(COOCH₃)のアクリル系モノマー

c. CF₂=CF₂、CF₂=CHF、CF₂=CFCl、CF₂=CH₂、CHF=CH₂のフルオロエチレン系モノマー

【請求項2】 請求項1において、(A)に代えて下記の(C)モノマーを、また、(B)に代えて下記の(D)モノマーを用いて得られたフッ素系高分子イオン交換膜。

(C) CF₂=CF(0-(CF₂)₁~₂X) (Xはハロゲン基で-Br、または、-Cl) のモノマー

(D) 以下のモノマー群

a. 炭素数4以下で、重合性二重結合を有する炭化水素系モノマー

b. CH₂=CH(COOH)、CH₂=CH(COOCH₃)、CH₂=C(CH₃)(COOH)、CH₂=C(CH₃)(COOCH₃)、CF₂=CF(COOCH₃)のアクリル系モノマー

c. 炭素数4以下で、共重合性二重結合を有する炭化フッ素系モノマー

【請求項3】 請求項1において、(A)に代えて下記の(E)モノマーを、また、(B)に代えて下記の(D)モノマーを用いて得られたフッ素系高分子イオン交換膜。

(E) CF₂=CF(0CH₂(CF₂)₁~₂X) (Xはハロゲン基で-Br、または、-Cl) のモノマー

(D) 以下のモノマー群

a. 炭素数4以下で、重合性二重結合を有する炭化水素系モノマー

b. CH₂=CH(COOH)、CH₂=CH(COOCH₃)、CH₂=C(CH₃)(COOH)、CH₂=C(CH₃)(COOCH₃)、CF₂=CF(COOCH₃)のアクリル系モノマー

c. 炭素数4以下で、共重合性二重結合を有する炭化フ

フッ素系モノマー

【請求項4】 長鎖分岐型ポリテトラフルオロエチレンに下記の(C)から選ばれた1種類以上のモノマー、若しくは、(E)から選ばれた1種類以上のモノマー、または、(C)及び(E)の各々から選ばれた1種類以上のモノマーを、放射線照射によって単独または共グラフト重合させ、得られた共グラフト長鎖分岐型ポリテトラフルオロエチレンを亜硫酸ナトリウムの水溶液、または、これらの水溶液とイソプロピルアルコールの混合溶液中で反応させて、該共グラフト鎖中のハロゲン基[-X]をスルホン酸ナトリウム基[-SO₃Na]とし、得られた共グラフト長鎖分岐型ポリテトラフルオロエチレンのスルホン酸ナトリウム基を硫酸溶液でスルホン酸基[-SO₃H]としたフッ素系高分子イオン交換膜。

(C) CF₂=CF(0-(CF₂)₁~₂X) (Xはハロゲン基で-Br、または、-Cl) のモノマー

(E) CF₂=CF(0CH₂(CF₂)₁~₂X) (Xはハロゲン基で-Br、または、-Cl) のモノマー

【請求項5】 長鎖分岐型ポリテトラフルオロエチレンに下記の(F)から選ばれた1種類以上のモノマー、または、(F)及び(D)の各々から選ばれた1種類以上のモノマーを、放射線照射によって共グラフト重合させ、得られた共グラフト長鎖分岐型ポリテトラフルオロエチレンを水酸化ナトリウム(NaOH)溶液中で反応させて、該共グラフト鎖中のスルホニルハライド基[-SO₂Y]をスルホン酸ナトリウム基[-SO₃Na]とし、さらに、スルホン酸ナトリウム基を硫酸溶液でスルホン酸基[-SO₃H]としたフッ素系高分子イオン交換膜。

(F) CF₂=CF(SO₂Y) (Yはハロゲン基で-F、または、-Cl) のモノマー

(D) 以下のモノマー群

a. 炭素数4以下で、重合性二重結合を有する炭化水素系モノマー

b. CH₂=CH(COOH)、CH₂=CH(COOCH₃)、CH₂=C(CH₃)(COOH)、CH₂=C(CH₃)(COOCH₃)、CF₂=CF(COOCH₃)のアクリル系モノマー

c. 炭素数4以下で、共重合性二重結合を有する炭化フッ素系モノマー

【請求項6】 長鎖分岐型ポリテトラフルオロエチレンに、下記の(F)から選ばれた1種類以上のモノマーと(G)の中から選ばれた1種類以上のモノマーを、放射線照射によって共グラフト重合させ、得られた共グラフト長鎖分岐型ポリテトラフルオロエチレンを水酸化ナトリウム(NaOH)溶液中で反応させて、該共グラフト鎖中のスルホニルハライド基[-SO₂Y]をスルホン酸ナトリウム基[-SO₃Na]とし、続いて、亜硫酸ナトリウム、若しくは、亜硫酸水素ナトリウムの水溶液、または、これらの水溶液とイソプロピルアルコールの混合溶液中で反応させて、該共グラフト鎖中のハロゲン基[-X]をスル

50

ホン酸ナトリウム基とし、引き続いて、得られた共グラフト長鎖中のスルホン酸ナトリウム基を硫酸溶液でスルホン酸基 $[-SO_3H]$ としたフッ素系高分子イオン交換膜。

(F) $CF_2=CF(SO_2Y)$ (Yはハロゲン基で $-F$ 、または、 $-Cl$) のモノマー

(G) 以下のモノマー群

a. $CF_2=CF(0-(CF_2)_1 \sim_2 X)$ (Xはハロゲン基で $-Br$ 、または、 $-Cl$) のモノマー

b. $CF_2=CF(0CH_2(CF_2)_1 \sim_2 X)$ (Xはハロゲン基で $-Br$ 、または、 $-Cl$) のモノマー

【請求項7】 上記の請求項1～6のいずれかにおいて、得られた該フッ素系高分子イオン交換膜のグラフト率が10～150%、イオン交換容量が0.3～3.0 meq/gであることを特徴とする高分子イオン交換膜。

【請求項8】 記載された請求項1～7のいずれかにおいて、改質器を用いずにメタノール、または、メタノール水溶液を直接燃料とする直接メタノール型燃料電池に使用することを特徴とする高分子イオン交換膜。

【請求項9】 次の(1)～(4)の工程からなるフッ素系高分子イオン交換膜の製造方法。

(1) ポリテトラフルオロエチレン膜を300～365℃の温度範囲、 10^{-3} ～10 Torrの減圧下、または、不活性ガス雰囲気下で、電子線、 γ 線またはX線の放射線を5～500 kGy照射して長鎖分岐型ポリテトラフルオロエチレン膜を作製する工程、(2) 次に、長鎖分岐型ポリテトラフルオロエチレン膜に再び電子線、 γ 線またはX線の放射線を室温、不活性ガス中で5～500 kGy照射した後、不活性ガス下、請求項1～6のいずれかに従って各々のモノマーを共グラフト重合(前照射重合)させて長鎖分岐型ポリテトラフルオロエチレン膜に共グラフト鎖を導入する工程、(3) さらに、この該共グラフト鎖のハロゲン基 $[-X]$ を亜硫酸ナトリウム、若しくは、亜硫酸水素ナトリウムの水溶液、または、これらの水溶液とイソプロピルアルコールの混合溶液中で反応させて、該共グラフト鎖中のハロゲン基 $[-X]$ をスルホン酸ナトリウム基 $[-SO_3Na]$ とし、さらに、該グラフト鎖中にスルホニルハライド基 $[-SO_2Y]$ がある場合には、これを水酸化ナトリウム溶液でスルホン酸ナトリウム基とする工程、そして(4) 続いて、該共グラフト鎖中のスルホン酸ナトリウム基を硫酸溶液でスルホン酸基 $[-SO_3H]$ とする工程。

【請求項10】 請求項9において、(2)の工程の代わりに、この長鎖分岐型ポリテトラフルオロエチレン膜と請求項1～6のいずれかに従って共重合させる各々の組み合わせのモノマーを不活性ガス下に共存させて、5～500 kGyの電子線、 γ 線またはX線の放射線を同時に照射することによって共グラフト重合(同時照射)させて長鎖分岐型ポリテトラフルオロエチレン膜に共グラフト鎖を導入する工程のフッ素系高分子イオン交換膜

の製造方法。

【請求項11】 請求項9(2)の工程において、電子線、 γ 線またはX線の代わりにヘリウム、炭素、窒素、酸素、ネオンのイオンで、長鎖分岐型ポリテトラフルオロエチレン膜の厚さを十分に貫通するエネルギーを有する上記イオンビームを照射して、該モノマーを共グラフト重合させて長鎖分岐型ポリテトラフルオロエチレン膜に共グラフト鎖を導入する工程のフッ素系高分子イオン交換膜の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術範囲】 本発明は、燃料電池に適した固体高分子電解質膜で、優れた耐酸化性と広範囲なイオン交換容量を有するフッ素系高分子イオン交換膜及びその製造方法に関する。

【0002】

【従来の技術】 固体高分子電解質型イオン交換膜を用いた燃料電池はエネルギー密度が高いことから、電気自動車の電源や簡易補助電源として期待されている。この燃料電池では優れた特性を有する高分子イオン交換膜の開発は最も重要な技術の一つである。

【0003】 高分子イオン交換膜型燃料電池においては、イオン交換膜はプロトンを伝導するための電解質として作用し、また、加圧下においても燃料である水素やメタノールと酸化剤とを直接混合させないための隔膜としての役割も有する。このようなイオン交換膜としては、電解質としてイオン交換容量が高いこと、大きな電流を長期間流すので膜の化学的な安定性、特に、膜の劣化の主因となる水酸化ラジカル等に対する耐性(耐酸化性)が優れていること、電気抵抗を低く保持するために保水性が一定で高いことが要求される。一方、隔膜としての役割から、膜の力学的な強度が強いこと及び寸法安定性が優れていること、燃料である水素ガスや酸素ガスについて過剰なガス透過性を有しないことなどが要求される。

【0004】 初期の高分子イオン交換膜型燃料電池では、スチレンとジビニルベンゼンの共重合で製造した炭化水素系高分子イオン交換膜が使用された。しかし、このイオン交換膜は耐酸化性に起因する耐久性が非常に劣っていたため実用性に乏しく、その後はデュポン社により開発された炭化フッ素系(フッ素系)高分子のパーフルオロスルホン酸膜「ナフィオン(デュポン社登録商標)」等が一般に用いられてきた。

【0005】 しかしながら、「ナフィオン」等の従来のフッ素系高分子イオン交換膜は、化学的な耐久性や安定性には優れているが、イオン交換容量が1 meq/g前後と小さく、また、保水性が不十分でイオン交換膜の乾燥が生じてプロトン伝導性が低下したり、あるいは、メタノールを燃料とする場合にはアルコール類に対する膜の膨潤が起きる。これは、イオン交換容量を大きくしようと

してスルホン酸基を多く導入しようとすると、高分子鎖中に架橋構造がないために膜強度が著しく低下し、容易に破損するようになる。したがって、従来のフッ素系高分子のイオン交換膜ではスルホン酸基の量を膜強度が保持される程度に抑える必要があり、このためイオン交換容量が1 meq/g程度ものしかできなかった。また、ナフィオンなどのフッ素系高分子イオン交換膜はモノマーの合成が困難かつ複雑であり、また、これを重合してポリマー膜を製造する工程も複雑なため非常に高価であり、プロトン交換膜型燃料電池を自動車などへ搭載して実用化する場合の大きな障害になっている。そのため、前記ナフィオン等に替わる低コストで高性能な電解質膜を開発する努力がおこなわれてきた。

【0006】また、本発明と密接に関連する放射線グラフト重合法では、フッ素系高分子膜にスルホン酸基を導入することができるモノマーをグラフトして、固体高分子電解質膜を作製する試みがなされている。しかし、通常のフッ素系高分子膜ではグラフト反応を行うために電子線や γ 線などの放射線を照射した場合に、照射によるフッ素高分子膜の劣化のために著しい膜強度の低下が認められ、また、グラフト率も極めて低いものしか得られない。このため、放射線グラフト法でフッ素系イオン交換膜を作製した場合、膜は非常にもろく、かつ、イオン交換容量の極めて低い膜しか作製できず、電池膜として実用上使用に耐えない場合がほとんどであった。

【0007】例えば、ポリテトラフルオロエチレン(PTFE)あるいはPTFE-六フッ化プロピレン共重合体(FEP)あるいはPTFE-ペーフルオロアルキルビニルエーテル共重合体(PFA)等では、放射線を照射した際に高分子主鎖の著しい切断がおこることが知られている。FEP膜にスチレンを放射線グラフト重合させ、これにスルホン酸基を導入した固体高分子電解質膜を用いて作製した電池においては、電池運転直後から、膜の分解によるスルホン酸基の脱離や膜の膨潤が起り、この結果、電池内部抵抗が上昇し、数十時間の短時間運転においても電池性能の大幅な低下が起ると報告されている(Electrochimica Acta 40, 345 (1995))。

【0008】これに対し、高分子の主鎖に一部オレフィン炭化水素構造を含むフッ素系高分子の場合、放射線照射による主鎖の切断は大きく低下する。例えば、炭化水素構造を含むエチレン-テトラフルオロエチレン共重合体膜にスチレンモノマーを放射線グラフト反応により導入し、次いでスルホン化することにより合成したイオン交換膜は燃料電池用イオン交換膜として機能する(特開平9-102322)。

【0009】しかし、欠点として高分子膜の主鎖やポリスチレングラフト鎖が炭化水素で構成されているため、膜に大きな電流を長時間流すと炭化水素鎖部やポリスチレングラフト鎖部の酸化劣化が起り、膜のイオン交換能が大幅に低下する。さらに、この炭化水素構造を多く

含むイオン交換膜を固体電解質膜に用いるとガス拡散電極の触媒層に十分な撥水性がない場合には、特に燃料電池反応で水が生成する正極で、電極が湿り過ぎることに起因する出力低下が起こる問題が指摘されている(特開平11-111310)。

【0010】

【発明が解決しようとする課題】本発明は、上述のような従来技術の問題点を克服するためになされたものであり、放射線グラフトによるフッ素系高分子イオン交換膜10において、固体高分子電解質としての特性に優れ、かつ、耐酸化性の優れた膜を安価に提供するするものである。

【0011】すなわち、ポリテトラフルオロエチレン(PTFE)に高温放射線照射を行なって長鎖分岐型ポリテトラフルオロエチレン(長鎖分岐型PTFE)とし、引き続きこれに放射線照射して各種のモノマーをグラフトし、さらに、グラフト鎖へのスルホン酸基やカルボキシル基の導入について研究を進めた結果、フッ素系高分子イオン交換膜における最大の欠点であるイオン交換容量が小さく、かつ、保水性が悪いこと、また、炭化水素モノマーのみをグラフトした長鎖分岐型PTFE系イオン交換膜における最大の欠点である耐酸化性が低いことなど、これらの問題をすべて解決することができた。また、イオン交換容量などの各特性を適切で広い範囲内に制御することができるフッ素系高分子イオン交換膜を発明するに至った。

【0012】

【課題を解決するための手段】本発明は、低コストで優れた耐酸化性と広いイオン交換容量を有するフッ素系高分子イオン交換膜であり、特に燃料電池に適したイオン交換膜を提供するものである。

【0013】即ち、本発明は、長鎖分岐型ポリテトラフルオロエチレン膜に、ハロゲン基と重合性二重結合を有するフッ素系モノマーに対し、特定の炭化水素系モノマー、アクリル系モノマー、若しくはフルオロエチレン系のモノマーを共グラフトさせた後、共グラフト鎖中のハロゲン基を亜硫酸ナトリウム、若しくは、亜硫酸水素ナトリウムの溶液でスルホン酸ナトリウム基とし、これをさらにスルホン酸基とすることを特徴としたフッ素系高分子イオン交換膜を提供するものであり、かつ、このイオン交換膜のグラフト率が10～150%、イオン交換容量が0.3～2.5 meq/gであることを特徴とするフッ素系高分子イオン交換膜、および、その製造方法を提供するものである。

【0014】

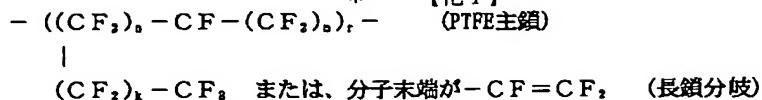
【発明の実施の形態】長鎖分岐型PTFEとは、下記の式

【化1】及び

【化2】で示されるくり返し単位を有するフッ素系高分子、及び

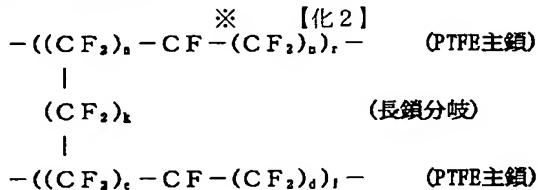
【化1】と

【化2】が結合したものを繰り返し単位とするフッ素系高分子の混合物を指す。



式中のn、m、r、kは1以上の任意の整数変数。m、

n、k>r。



式中のn、m、r、kは

【化1】と同じ。また、c=n、d=m、r=fである。また、PTFE主鎖と長鎖分岐との結合がエーテル結合(-O-)となっているもの、さらに、分子鎖中に放射線照射によって生成した二重結合を含む。

【0017】このような長鎖分岐型PTFEはポリテトラフルオロエチレンを300～365℃の温度範囲、10⁻³～10Torrの減圧下、または、10⁻³～2Torr(1Torr=1mm水銀柱)の酸素分圧の不活性ガス中でγ線や電子線の放射線を5～500kGy照射して作製することができる。不活性ガスとしては窒素、アルゴン、ヘリウムガスなどを用いる。PTFE膜を上記の条件下で照射しても長鎖分岐型PTFE膜を作製できるが、シンターしたブロック状のPTFEを同様の条件下で照射し、削り出すことによっても長鎖分岐型PTFEの薄膜を得ることができる。

【0018】長鎖分岐型PTFEは、その分子構造から見ても無定型部分が多く、通常のPTFEのグラフト率が低いという欠点を解決できる。例えば、グラフトモノマーとしてスチレンを用いた場合、通常のPTFEに比較し、長鎖分岐型PTFEはグラフト率を著しく増加させることができ、このため通常のPTFEの2～10倍のスルホン酸基を長鎖分岐型PTFEに導入できることを本発明者らはすでに見出した(特願2000-170450)。

【0019】本発明によるフッ素系高分子イオン交換膜は、上記の方法によって得られた長鎖分岐型PTFEに下記の(1)～(6)の各モノマーを放射線照射によって共グラフト重合させる。放射線グラフト重合を行うモノマーとして、以下の6つのグループがある。

【0020】(1) モノマーとして、下記の(A)から選ばれた1種類以上のモノマーと(B)の中から選ばれた1種類以上のモノマーを、放射線照射によって長鎖分岐型ポリテトラフルオロエチレンに共グラフト重合させる。

(A) $CF_2 = CF((CH_2)_1 \sim_2 X)$ (Xはハロゲン基で-Br、または、-Cl)のモノマー

(B) 以下のモノマー群

a. 炭素数4以下で、重合性二重結合を有する炭化水素系モノマー

* 【0015】

* 【化1】
(PTFE主鎖)

(長鎖分岐)

b. $CH_2 = CH(COOH)$ 、 $CH_2 = CH(COOCH_3)$ のアクリル系モノマー

c. $CF_2 = CF_2$ 、 $CF_2 = CHF$ 、 $CF_2 = CFCI$ 、 $CF_2 = CH_2$ 、 $CHF = CH_2$ のフルオロエチレン系モノマー

(A)のモノマーはほとんど単独グラフト重合しない。しかし、これらは(B) a. 炭素数4以下で、重合性二重結合を有する炭化水素系モノマー、すなわち、エチレン、プロピレン、1-ブテン、2-ブテン、イソブテン、(B) b. の2種類のアクリル系モノマー、(B) c. フルオロエチレン系モノマーとは共グラフト重合する。これらの共グラフトにおいて、なるべく(A)モノマーがより多く共グラフト鎖の中に入るようにするのが良い。

【0021】最も良い場合は、(A)モノマーと(B)モノマーが1:1に共グラフトする場合である。これらのモノマー系では(B)モノマーの方が(A)モノマーより重合性が高いので、(A)モノマーに対する(B)モノマーの仕込み比をモル比で1:0.1～0.6とし、(B)モノマー量を少なくするとよい。グラフト反応を行う場合に、該重合性モノマーの各々をそのまま混合したもの、または、フレオン113、n-ヘキサン、ベンゼン、トルエンなどの溶媒で該モノマーを希釈したものを用いても良い。ガス状のモノマーを用いるときは、不活性なガスを用いてモノマーガスの分圧を0.3～5気圧とし、液体状モノマー溶液と接触させ、かつ、この溶液を攪拌しながらグラフト重合すると良い。

【0022】(2) モノマーとして、下記の(C)から選ばれた1種類以上のモノマーと(D)の中から選ばれた1種類以上のモノマーを、放射線照射によって長鎖分岐型ポリテトラフルオロエチレンに共グラフト重合させる。

(C) $CF_2 = CF(0 - (CF_2)_1 \sim_2 X)$ (Xはハロゲン基で-Br、または、-Cl)のモノマー

(D) 以下のモノマー群

a. 炭素数4以下で、重合性二重結合を有する炭化水素系モノマー

b. $CH_2 = CH(COOH)$ 、 $CH_2 = CH(COOCH_3)$ 、 CH

$\text{CH}_2 = \text{C}(\text{CH}_3)(\text{COOH})$ 、 $\text{CH}_2 = \text{C}(\text{CH}_3)(\text{COOCH}_3)$ 、 $\text{CF}_2 = \text{CF}(\text{COOCH}_3)$ のアクリル系モノマー

c. 炭素数4以下で、共重合性二重結合を有する炭化フッ素系モノマー

(C) のモノマーは単独グラフト重合するが反応性は低い。しかし、これらは (D) a. 上述した炭化水素系モノマー、 (D) b. の4種類のアクリル系モノマー、

(D) c. 炭素数4以下で、共重合性二重結合を有する炭化フッ素系モノマーである、 $\text{CF}_2 = \text{CF}_2$ 、 $\text{CF}_2 = \text{CHF}$ 、 $\text{CF}_2 = \text{CFCI}$ 、 $\text{CF}_2 = \text{CFBr}$ 、 $\text{CF}_2 = \text{CH}_2$ 、 $\text{CHF} = \text{CH}_2$ 、 のフロオロエチレン系モノマー、 $\text{CF}_2 = \text{CFCF}_3$ のフルオロプロピレン系モノマー、 および、 $\text{CF}_2 = \text{CFCF}_2\text{CF}_3$ (フルオロブテン-1)、 $\text{CF}_3\text{CF} = \text{CFCF}_3$ (フルオロブテン-2)、 $\text{CF}_2 = \text{CFCF} = \text{CF}_2$ (フルオロブタジエン) のフルオロブテン系モノマーと共グラフト重合する。

【0023】これらの共グラフトにおいて、なるべく (C) のモノマーがより多く共グラフト鎖の中に入るようになるのが良い。これらのモノマー系では (D) モノマーの方が (C) モノマーより重合性が高いので、

(C) モノマーに対する (D) モノマーの仕込み比はモル比で1:0.1~0.8とし、 (D) モノマー量を少なくするとよい。グラフト反応を行う場合に、該重合性モノマーの各々をそのまま混合したもの、または、フレオン113、n-ヘキサン、ベンゼン、トルエンなどの溶媒で該モノマーを希釈したものを用いても良い。ガス状のモノマーを用いるときは、上記(1)と同様にモノマーガスの分圧を0.3~5気圧で液体状モノマー溶液と接触させながらグラフト重合すると良い。

【0024】(3). モノマーとして、下記の (E) から選ばれた1種類以上のモノマーと上記の (2) (D) の中から選ばれた1種類以上のモノマーを、放射線照射によって長鎖分岐型ポリテトラフルオロエチレンに共グラフト重合させる。

(E) $\text{CF}_2 = \text{CF}(\text{OC}\text{H}_2(\text{CF}_2)_1 \sim_2 \text{X})$ (Xはハロゲン基で-Br、または、-Cl) のモノマー

(E) のモノマーは単独グラフト重合する。さらに、これらは (2) の (D) a. b. およびc. の炭化水素系モノマー、アクリル系モノマー、および、炭化フッ素系モノマーと共にグラフト重合する。

【0025】これらの共グラフト重合において、なるべく (E) のモノマーがより多く共グラフト鎖の中に入るようになるのが良い。これらのモノマー系では (D) モノマーの方が (E) モノマーより重合性が高いので、

(E) モノマーに対する (D) モノマーの仕込み比はモル比で1:0.1~0.8とし、 (D) モノマー量を少なくするとよい。グラフト反応を行う場合に、該重合性モノマーの各々をそのまま混合したもの、または、フレオン113、n-ヘキサン、ベンゼン、トルエンなどの溶媒で該モノマーを希釈したものを用いても良い。ガス状の

モノマーを用いるときは、上記(1)と同様にモノマーガスの分圧を0.3~5気圧で液体状モノマー溶液と接触させながらグラフト重合すると良い。

【0026】(4). モノマーとして、上記の (2) (C) から選ばれた1種類以上のモノマー、若しくは、 (3) (E) から選ばれた1種類以上のモノマー、または、 (2) (C) 及び (3) (E) の各々から選ばれた1種類以上のモノマーを、放射線照射によって長鎖分岐型ポリテトラフルオロエチレンに単独または共グラフト重合させる。

【0027】上述したように、 (2) (C) モノマー、および、 (3) (E) モノマーは各々、単独グラフト重合する。さらに、これら (2) (C) と (3) (E) は共グラフト重合する。共グラフト重合では (2) (C) モノマーに対する (3) (E) モノマーの仕込み比はモル比で1:0.1~1.0が良く、好ましくは、0.5~2が良い。グラフト反応を行う場合に、該重合性モノマーの各々をそのまま混合したもの、または、フレオン113、n-ヘキサン、ベンゼン、トルエンなどの溶媒で該モノマーを希釈したものを用いても良い。

【0028】(5). モノマーとして、下記の (F) から選ばれた1種類以上のモノマー、または、 (F) から選ばれた1種類以上のモノマーと上記の (2) (D) の中から選ばれた1種類以上のモノマーを、放射線照射によって長鎖分岐型ポリテトラフルオロエチレンに共グラフト重合させる。

(F) $\text{CF}_2 = \text{CF}(\text{SO}_2\text{Y})$ (Yはハロゲン基で-F、または、-Cl) のハロゲン系モノマー

(F) のモノマーは単独グラフト重合する。さらに、これらは (2) (D) a. b. c. の各重合性モノマーと共にグラフト重合する。これらの共グラフトにおいて、なるべく (F) のハロゲン系モノマーがより多く共グラフト鎖の中に入るようになるのが良い。これらのモノマー系では (2) (D) モノマーの方が (F) モノマーより重合性が高いので、 (F) モノマーに対する (2) (D) モノマーの仕込み比はモル比で1:0.1~0.8とし、 (2) (D) モノマー量を少なくするとよい。

【0029】グラフト反応を行う場合に、該重合性モノマーの各々をそのまま混合したもの、または、フレオン113、n-ヘキサン、ベンゼン、トルエンなどの溶媒で該モノマーを希釈したものを用いても良い。ガス状のモノマーを用いるときは、上記(1)と同様にモノマーガスの分圧を0.3~5気圧で液体状モノマー溶液と接触させながらグラフト重合すると良い。

【0030】(6). モノマーとして、上記の (5) (F) から選ばれた1種類以上のモノマーと、上記の (2) (C) または (3) (E) の中から選ばれた1種類以上のモノマーを、放射線照射によって長鎖分岐型ポリテトラフルオロエチレンに共グラフト重合させる。

【0031】(5) (F)モノマーと(2) (C)または(3) (E)モノマーは共グラフト重合する。共グラフト重合では(F)モノマーに対する(C)または(E)モノマーの仕込み比はモル比で1:0, 1~10が良く、好ましくは、0, 5~2が良い。グラフト反応を行う場合に、該重合性モノマーの各々をそのまま混合したもの、または、フレオン113、n-ヘキサン、ベンゼン、トルエンなどの溶媒で該モノマーを希釈したもの用いても良い。

【0032】長鎖分岐型PTFE膜への上記モノマーの共グラフトは、この膜に電子線や γ 線を室温、不活性ガス中で5~500kGy照射した後、不活性ガスのバブリングや凍結脱气回酸素ガスを除いたモノマーの混合液や溶媒に溶かしたモノマー溶液中にこの照射した膜を浸漬する。

【0033】グラフト重合では長鎖分岐型PTFE膜を放射線照射後モノマーと反応させる、いわゆる前照射/後重合法によってグラフトさせる場合、および、膜とモノマーを同時に放射線照射してグラフトさせる、いわゆる同時照射法、のいずれかの方法によってに共グラフト重合させる。

【0034】グラフト反応温度は0°C~100°C、あるいは溶媒の沸点以下の温度範囲で行なうのがよい。酸素の存在はグラフト反応を阻害するため、これら一連の操作はアルゴンガスや窒素ガスなどの不活性ガス中で、また、モノマーやモノマーを溶媒に溶かした溶液は常法の処理(バブリングや凍結脱气回酸素を除去した状態で)を使用する。

【0035】グラフト率(実施例1の式(1)参照)は放射線の線量とほぼ比例関係にあり、線量が多いほどグラフト率は高くなるが、グラフト率は徐々に飽和していく。グラフト率は長鎖分岐型PTFEに対し、10~150wt%、より好ましくは10~100wt%である。

【0036】上記(1)~(4)で得られたグラフト鎖中にBrやClのハロゲン基を含む共グラフト長鎖分岐型PTFE膜は亜硫酸ナトリウム(Na₂SO₃)、若しくは亜硫酸水素ナトリウム(NaHSO₃)の水溶液、または、亜硫酸ナトリウム、若しくは亜硫酸水素ナトリウム水溶液とイソプロピルアルコールの混合溶液中で反応させて、該共グラフト鎖中のハロゲン基[-X]をスルホン酸ナトリウム基[-SO₃Na]とする。引き続き、得られた共グラフト鎖中の[-SO₃Na]基を硫酸溶液でスルホン酸基[-SO₃H]とした共グラフト長鎖分岐型PTFEであるフッ素系高分子イオン交換膜が得られる。

【0037】亜硫酸ナトリウム、若しくは亜硫酸水素ナトリウムの水溶液、または、これらの水溶液とイソプロピルアルコールの混合溶液の反応は、通常のPTFE膜では-(CF₂)_n分子の疎水性が強く、膜の内部まで反応しにくい。しかし、共グラフト長鎖分岐型PTFEでは、次の二つの理由でこれらの反応が固体である膜と亜

硫酸ナトリウム、若しくは亜硫酸水素ナトリウム溶液との間で、均一にしかも膜の内部まで進行する。

【0038】一つは、グラフト鎖中に共グラフトによって、カルボキシル基、エステル基、または、-(CH₂)_n、-メチル基などの親水性基が導入されており、水溶液が膜の内部まで進入する。二つは、長鎖分岐型PTFEは

【化1】や

【化2】における分子末端や分子鎖中に二重結合が存在する(J. Appl. Polym. Sci., 74, 1571-1576(1999))。この二重結合に亜硫酸水素ナトリウムが反応して、長鎖分岐型PTFE中にスルホン酸ナトリウム基が生成することもある。これによって、膜中に水溶液が浸透し、膜の内部まで均一に反応が起こる。

【0039】亜硫酸ナトリウム(Na₂SO₃)、若しくは亜硫酸水素ナトリウム(NaHSO₃)の水溶液、または、これらの水溶液とイソプロピルアルコールの混合溶液中の濃度は、室温における亜硫酸ナトリウムや亜硫酸水素ナトリウムの飽和濃度以下がよいが、好ましくは、共グラフト鎖中に含まれた反応すべきハロゲン基の量をXMA(X線マイクロアナライザ)や赤外測定でおおよそ測定し、このハロゲン量に対して3~10倍量の亜硫酸ナトリウム、または、亜硫酸水素ナトリウムが存在するような溶液がよい。これらの溶液の量は共グラフト長鎖分岐型PTFE膜が十分に浸漬される量でよい。

【0040】共グラフト長鎖分岐型PTFE膜と亜硫酸ナトリウム、または、亜硫酸水素ナトリウム溶液との反応温度は室温~200°Cで、より好ましくは80°C~160°Cである。膜の厚さが30(m~500(mであるとき、反応時間は5~60分である。反応に際しては、水溶液でも最高で15~16気圧になるので、耐圧のオートクレーブを用い、水/イソプロパノール溶液系では安全上、空気を除いて窒素置換し、温度の上限も160°Cが望ましい。

【0041】引き続いて、得られた共グラフト鎖中のスルホン酸ナトリウム基[-SO₃Na]を1N~2N硫酸溶液中、60°Cでスルホン酸基[-SO₃H]とする。上記の

(5)で得られた共グラフト長鎖分岐型PTFE膜は共グラフト鎖中のスルホニルハライド基である-SO₃Y基(Yはハロゲン基で-C1、または、-F)を2Nのメタノール性NaOH溶液の沸騰溶液中で処理してスルホン酸ナトリウム基[-SO₃Na]とし、引き続いて、共グラフト鎖中のスルホン酸ナトリウム基を1N~2N硫酸溶液中、60°Cでスルホン酸基とする。

【0042】さらに、上記の(6)で得られた共グラフト長鎖分岐型PTFE膜は共グラフト鎖中のスルホニルハライド基である-SO₃Y基(Yはハロゲン基で-C1、または、-F)を2Nのメタノール性NaOH溶液で処理してスルホン酸ナトリウム基とする。その後、上述した亜硫酸ナトリウム、若しくは亜硫酸水素ナトリ

ウムの水溶液、または、これらの水溶液とイソプロピルアルコールの混合溶液を用いて、共グラフト鎖中のハロゲン基[−X]をスルホン酸ナトリウム基とする。引き続いて、得られた共グラフト鎖中のスルホン酸ナトリウム基を1N～2N硫酸溶液中、60℃でスルホン酸基とする。

【0043】上記の(1)、(2)、(3)および、(5)で得られた共グラフト長鎖分岐型PTFE膜で共グラフト鎖中にエステル基[−COOCH₃]を有するものは、2Nのメタノール性KOH溶液の沸騰溶液中で処理してカルボン酸基[−COOK]に変え、1N～2N硫酸溶液中、60℃でカルボキシル基[−COOH]としてもよい。

【0044】本発明によるフッ素系高分子イオン交換膜は共グラフト量と導入されたスルホン酸基の量によって、この膜のイオン交換容量(実施例1の式(2)参照)を変えることができる。イオン交換容量とは、乾燥イオン交換膜の重量1g当たりのイオン交換基量(meq/g)である。グラフトモノマーの種類にもよるが、およそグラフト率が10%以下ではイオン交換容量が0.3meq/g以下であり、グラフト率が150%以上では膜の膨潤が大きくなる。すなわち、グラフト率を高くしてイオン交換基を多く導入すれば、イオン交換容量は高くなる。しかし、イオン交換基量を多くしすぎると、含水時に膜が膨潤して膜の強度が低下する。これらのことから、本発明によるフッ素系高分子イオン交換膜のイオン交換容量は0.3meq/g～3.0meq/g、より好ましくは、0.5meq/g～2.0meq/gである。

【0045】本発明のフッ素系高分子イオン交換膜では導入されたスルホン酸基やカルボキシル基の量によって、本発明のフッ素系高分子の含水率(実施例1の式(3)参照)を制御できる。この膜を燃料電池用イオン交換膜として使用する場合、含水率が低すぎると運転条件のわずかな変化によって電気伝導度やガス透過係数が変わり好ましくない。従来のナフィオン膜はほとんどが−(CF₂)_nで構成されているために、80℃以上の高い温度で電池を作動させると水原子が膜中に不足し、膜の導電率が急速に低下する。

【0046】これに対し、本発明のイオン交換膜はグラフト鎖中にカルボキシル基、エステル基の親水基が存在するために膜の水分子の保有状態は良く、含水率は主にスルホン酸基の量によるが10～80wt%の範囲で制御できる。一般的にはイオン交換容量が増すにつれて含水率も増大するが、本発明のイオン交換膜は含水率を変化させることができることから、膜の含水率は10～80wt%、好ましくは20～60wt%とすることができる。

【0047】本発明のフッ素系高分子膜は【化1】や

【化2】におけるPTFE主鎖末端の絡み合いや長鎖分岐両末端の結合によってイオン交換容量が3.0meq/g程度まで多量のスルホン酸基を導入しても、膜の力学特性や寸法安定性が保たれ、実用に供することができる。高いイオン交換容量と膜の力学的特性の優れた膜は実用上極めて重要な発明である。高分子イオン交換膜はイオン交換容量とも関係する電気伝導度が高いものほど電気抵抗が小さく、電解質膜としての性能は高い。そして、25℃におけるイオン交換膜の電気伝導度(実施例1の式(4)参照)が0.05Ω⁻¹·cm⁻¹以下であると燃料電池としての出力性能が著しく低下する場合が多いため、イオン交換膜の電気伝導度は0.05Ω⁻¹·cm⁻¹以上、より高性能のイオン交換膜では0.10Ω⁻¹·cm⁻¹以上であることが必要である。本発明によるイオン交換膜では25℃におけるイオン交換膜の電気伝導度がナフィオン系のフッ素膜と同等かそれよりも高い値が得られた(実施例3)。本発明の膜においては、スルホン酸基やカルボキシル基、また、水酸基などが膜中に存在するため高い電気伝導度が得られる。

【0048】イオン交換膜の特性を上げるために、イオン交換膜の厚みを薄くすることも考えられる。しかし現状では、あまり薄いイオン交換膜では破損しやすく、イオン交換膜自体の製作も難しいのが実状である。したがって、通常では30～200μm厚の範囲のイオン交換膜が使われている。本発明の場合、膜厚は、30～500μm、好ましくは50μm～100μmの範囲のものが有効である。

【0049】燃料電池膜においては、現在、燃料の候補の一つとして考えられているメタノールがあるが、パーカーフルオロスルホン酸膜であるナフィオン膜(デュポン社)は分子間の架橋構造がないためにメタノールやプロパノールのアルコールによって大きく膨潤し、燃料であるメタノールが電池膜を通してアノード(燃料極)からカソード(空気極)へと拡散し、発電効率が低下することが重大な問題とされている。しかし、本発明によるフッ素系高分子膜では高いイオン交換容量にも拘わらず、長鎖分岐型PTFEのPTFE主鎖末端の絡み合いや長鎖分岐鎖両末端での結合、さらに、グラフト鎖の絡み合いにより、メタノールを始めとするプロパノールやブタノールなどのアルコール類による膜の膨潤はほとんど認められない(実施例9)。このため、改質器を用いずにメタノールを直接燃料とするダイレクト・メタノール型燃料電池(Direct methanol Fuel cell)の膜として有用である。

【0050】燃料電池膜においては、膜の耐酸化性は膜の耐久性(寿命)に関係する極めて重要な特性である。これは電池稼働中に発生するOHラジカル等がイオン交換膜を攻撃して、膜を劣化させるものである。長鎖分岐型PTFEに炭化水素系のスチレンをグラフトした後、ポリスチレングラフト鎖をスルホン化して得た高分子イオン

交換膜の耐酸化性は極めて低い。例えば、グラフト率100%のポリスチレン鎖をスルホン化したポリスチレングラフト長鎖分岐型PTFEイオン交換膜は80℃の3%過酸化水素水溶液中、約60分でイオン交換膜が劣化しイオン交換容量がほぼ半分となる。これは、OHラジカルの攻撃によって、ポリスチレン鎖が容易に分解するためである。これに対し、本発明によるフッ素系高分子イオン交換膜はグラフト鎖が炭化水素系モノマーとフッ素系モノマーの共重合体、ないしは、フッ素系モノマー同志の共重合体であるために、フッ素化合物の優れた耐性が発揮されるため耐酸化性がきわめて高く、80℃の3%過酸化水素水溶液中に24時間以上置いてもイオン交換容量はほとんど変化しない（実施例8）。

【0051】以上のように、本発明のフッ素系高分子イオン交換膜は優れた耐酸化性や耐メタノール性を有すると共に、膜としての重要な特性、すなわち、イオン交換容量0.3～3.0meq/gを広い範囲に制御できることも本発明の特徴である。

【0052】グラフト反応（1）～（6）のモノマーを長鎖分岐型PTFEにグラフトする場合に、電子線、 γ 線またはX線の代わりにヘリウム、炭素、窒素、酸素、またはネオンなどのイオンで長鎖分岐型ポリテトラフルオロエチレン膜の厚さを十分に貫通するエネルギーを有する上記イオンビームを照射し、該モノマーをグラフト後、スルホン化してフッ素系高分子イオン交換膜を作製することができる。イオンビームを用いると、重イオンの飛跡に沿ってラジカルが生成し、ここに密なグラフト鎖が生成する。この飛跡は膜を貫通しているため、同じ線量の電子線、 γ 線またはX線を用いた場合よりもより有効にイオンが移動する酸性基の配列が得られ、電気伝導度が高い膜が生成できる。50 μ m厚の膜ならば、ヘリウムイオンは8MeV以上、炭素イオンは40MeV以上、ネオンイオンは80MeV以上であり、同じく100 μ m厚の膜ならば、ヘリウムイオンは12MeV以上、炭素イオンは62MeV以上、ネオンイオンは130MeV以上が望ましい。照射量は $1 \times 10^8 \sim 1 \times 10^{13}$ 個/ cm^2 の範囲が好ましい。

【0053】本発明に係わる上述の一連の操作、反応によって製造されたフッ素系高分子イオン交換膜、及び、これらの製造方法、並びに、これらの用途を特徴とする。

【0054】

【実施例】以下、本発明を実施例及び比較例により説明するが、本発明はこれに限定されるものではない。

【0055】（実施例1）長鎖分岐型PTFE膜を得るために以下の照射を行った。厚さ50 μ mのポリテトラフルオロエチレン（PTFE）膜（日東電工製、品番No.900）の10cm x 10cmをヒーター付きのSUS製オートクレーブ照射容器（内径7cm ϕ x 30cmH）に入れ、容器内を10⁻³Torr程度に脱気してアルゴンガスに置換し

た。その後、電気ヒーターで加熱してPTFE膜の温度を340℃として、⁶⁰Co- γ 線を線量率3kGy/hで線量90kGy（30h）照射した。照射後、容器を冷却してPTFE膜を取り出した。この高温照射で得られた長鎖分岐型PTFE膜は引張試験において通常のポリテトラフルオロエチレン膜のようにネッキングを起こさず、通常の架橋したポリエチレンのような切断挙動を示した。また、膜の透明性が上がっていることから、結晶サイズがもとのPTFEよりもかなり小さくなっていることを示している。この長鎖分岐型PTFE膜の引張り強度は18MPa、破断伸びは320%（引張り速度200mm/minで試料片ダンベル状4号（JIS-K6251-1993））、DSC測定による融解温度は315℃であった。

【0056】この長鎖分岐型PTFE膜をコック付きのガラス製セパラブル容器（内径3cm ϕ x 15cmH）に入れて脱気後アルゴンガスで置換した。この状態で長鎖分岐型PTFEに、再び、 γ 線（線量率10kGy/h）を60kGy室温で照射した。引き続いて、4-ブロモ-1,1,2-トリフルオロブテン-1（CF₂=CFCH₂CH₂Br）とアクリル酸（CH₂=CHCOOH）をモル比で2:1に混合したトルエン溶液（トルエンとモノマー溶液の容量比は2:1）をアルゴンガスのバーリングによって酸素を除いた後、照射された長鎖分岐型PTFE膜の入ったガラス容器中に膜が浸されるまで導入した。60℃にして48時間反応させた。反応後、トルエン、ついでアセトンで洗浄し、乾燥した。以下の式（1）によって求めたグラフト率は53%であった。得られた膜の全反射赤外スペクトルを測定した結果、波数619、790cm⁻¹にBr基の吸収が存在した。

【0057】この共グラフトした長鎖分岐型PTFE膜を耐圧オートクレーブに入れ、これに亜硫酸ナトリウム（Na₂SO₃）の20重量%（wt%）水溶液を加えて、溶液に膜を浸し、簡単にバーリングして空気を窒素に置換した。このオートクレーブを135℃のオイルバスに入れ、30分間反応させた。冷却後、膜をオートクレーブから取りだし、水洗し、2Nの硫酸溶液中、60℃で4時間処理した。本実施例で得られた膜のグラフト率、イオン交換容量、含水率、および、電気伝導度を下記の表1に示す。なお、各測定値は以下の測定によって求めた。

【0058】（1）グラフト率
長鎖分岐型ポリテトラフルオロエチレンを主鎖部、4-ブロモ-1,1,2-トリフルオロブテン-1やアクリル酸のグラフト重合した部分をグラフト鎖部とすると、主鎖部に対するグラフト鎖部の重量比は、一般に次式のグラフト率（X_{dt}（wt%））として表される。

$$【0059】 X_{dt} = 100 \cdot (W_t - W_0) / W_0 \quad (1)$$

W₀：グラフト前の長鎖分岐型PTFE膜の重さ（g）

W_t：グラフト後の長鎖分岐型PTFE膜（乾燥状態）の重さ（g）

（2）イオン交換容量

膜のイオン交換容量 (I_{ex} (meq/g)) は次式で表される。

$$【0060】 I_{ex} = n(\text{酸基})_{obs} / W_d \quad (2)$$

$n(\text{酸基})_{obs}$: イオン交換膜の酸基濃度 (mM/g)

W_d : イオン交換膜の乾燥重量 (g)

$n(\text{酸基})_{obs}$ の測定は、膜を再度 1M (1モル) 硫酸溶液中に 50°C で 4 時間浸漬し、酸型 (H型) とした。その後、3M の NaCl 水溶液中 50°C、4 時間浸漬して $-SO_3^- Na$ 型や $-COO^- Na$ 型とし、置換されたプロトン (H^+) を 0.2N の NaOH で中和滴定し酸基濃度を求めた。

【0061】 (3) 含水率

室温で水中に保存しておいた H型のイオン交換膜を水中から取出し軽くふき取った後 (約 1 分後) の膜の重量を W_s (g) とし、その後、この膜を 60°C にて 16 時間、真空乾燥した時の膜の重量 W_d (g) を乾燥重量とすると、 W_s 、 W_d から次式により含水率が求められる。

【0062】

$$\text{含水率 (\%)} = 100 \cdot (W_s - W_d) / W_d \quad (3)$$

(4) 電気伝導度

イオン交換膜の電気伝導性は、交流法による測定 (新実験化学講座19、高分子化学 (II)、p. 992、丸善) で、通常の膜抵抗測定セルとヒューレットパッカード製のLCRメータ、E-4925Aを使用して膜抵抗 (R) の測定を行った。1M硫酸水溶液をセルに満たして膜の有無による白金電極間 (距離5mm) の抵抗を測定し、膜の電気伝導度 (比伝導度) は次式を用いて算出した。

【0063】

$$\kappa = 1/R \cdot d/S \quad (\Omega^{-1} \text{cm}^{-1}) \quad (4)$$

κ : 膜の電気伝導度 ($\Omega^{-1} \text{cm}^{-1}$)

d : イオン交換膜の厚み (cm)

S : イオン交換膜の通電面積 (cm^2)

電気伝導度測定値の比較のために、直流法で Mark W. Verbrugge, Robert F. Hill 等 (J. Electrochem. Soc., 137, 3770-3777 (1990)) と類似のセル及びポテンショスタット、関数発生器を用いて測定した。交流法と直流法の測定値には良い相関性が見られた。下記の表 1 の値は交流法による測定値である。

【0064】 (実施例 2) 実施例 1 と同様に γ 線を 90 kGy 照射して得た長鎖分岐型PTFE膜 (厚さ約 50 μ m) をコック付きのガラス製セパラブル容器 (内径 3cm ϕ x 15cmH) に入れて脱気後アルゴンガスで置換した。この状態で長鎖分岐型PTFEに、再び、 γ 線 (線量率 10 kGy/h) を 60 kGy 室温で照射した。照射後、容器を真空脱気し、アルゴンガスのバーリングで空気を除いた 2-ブロモ-1,1,2,2-テトラフルオロエトキシトリフルオロエチレン ($CF_2=CF(OCF_2CF_2Br)$) を膜が浸されるまで導入し、さらに、この減圧状態で 2 気圧に調整したテトラフルオロエチレン ($CF_2=CF_2$) ガスを反応容器に接続し、容器内を 2 気圧とした。磁気スター

ーで溶液を攪拌しながら、室温で 48 時間反応させた。反応後、トルエン、ついでアセトンで洗浄し、乾燥した。実施例の式 (1) によって求めたグラフト率は 72 % であった。得られた膜の全反射赤外スペクトルを測定した結果、波数 619、790 cm^{-1} に Br 基の吸収を確認した。

【0065】 この共グラフトした長鎖分岐型PTFE膜を耐圧オートクレーブに入れ、これに亜硫酸ナトリウム (Na_2SO_3) の 20 重量% (w t %) 水溶液にイソプロパノール

10 (1 : 3 (水)) を加えた溶液で膜を浸し、簡単にバーリングして空気を窒素に置換した。このオートクレーブを 120°C のオイルバスに入れ、30 分間反応させた。冷却後、膜をオートクレーブから取りだし、水洗し、2 N の硫酸溶液中、60°C で 4 時間処理した。本実施例で得られた膜のグラフト率、イオン交換容量、含水率、および、電気伝導度を下記の表 1 に示す。なお、各測定値は実施例 1 と同様にして求めた。

【0066】 (実施例 3) 実施例 1 と同様に γ 線を 90 kGy 照射して得た長鎖分岐型PTFE膜 (厚さ約 50 μ m) をコック付きの SUS 製耐圧オートクレーブ (内径 4cm ϕ x 12cmH) に入れて脱気後アルゴンガスで置換した。この状態で長鎖分岐型PTFEに、再び、 γ 線 (線量率 10 kGy/h) を 60 kGy 室温で照射した。照射後、容器を真空脱気し、アルゴンガスのバーリングで空気を除いた 2-ブロモ-1,1,2,2-テトラフルオロエトキシトリフルオロエチレン ($CF_2=CF(OCF_2CF_2Br)$) を膜が浸される量入れ、さらに、この減圧状態で 1.5 気圧程度に調整したイソブテン ($CH_2=CH(C_2H_5)_2$) ガスを反応容器に接続した。溶液を攪拌しながら、室温で 48 時間反応させた。反応後、トルエン、ついでアセトンで洗浄し、乾燥した。実施例の式 (1) によって求めたグラフト率は 110 % であった。得られた膜の全反射赤外スペクトルを測定した結果、波数 619、790 cm^{-1} に Br 基の吸収を確認した。

【0067】 この共グラフトした長鎖分岐型PTFE膜を耐圧オートクレーブに入れ、これに亜硫酸ナトリウム (Na_2SO_3) の 20 重量% (w t %) 水溶液にイソプロパノール (1 : 3 (水)) を加えた溶液で膜を浸し、簡単にバーリングして空気を窒素に置換した。このオートクレーブを 120°C のオイルバスに入れ、30 分間反応させた。

冷却後、膜をオートクレーブから取りだし、水洗し、2 N の硫酸溶液中、60°C で 4 時間処理した。本実施例で得られた膜のグラフト率、イオン交換容量、含水率、および、電気伝導度を下記の表 1 に示す。なお、各測定値は実施例 1 と同様にして求めた。

【0068】 (実施例 4) 実施例 1 と同様に γ 線を 90 kGy 照射して得た長鎖分岐型PTFE膜 (厚さ約 50 μ m) をコック付きのガラス製セパラブル容器 (内径 3cm ϕ x 15cmH) に入れて脱気後アルゴンガスで置換した。この状態で長鎖分岐型PTFEに、再び、 γ 線 (線量率 10 kGy/h) を 60 kGy 室温で照射した。照射後、容器を

50 真空脱気し、アルゴンガスのバーリングで空気を除いた 2-ブロモ-1,1,2,2-テトラフルオロエチレン ($CF_2=CF(OCF_2CF_2Br)$) ガスを反応容器に接続し、容器内を 2 気圧とした。磁気スター

h)を60kGy室温で照射した。引き続いて、3-ブロモ-2,2,3,3-テトラフルオロプロピオキシトリフルオロエチレン($\text{CF}_2=\text{CF}(\text{OCF}_2\text{CF}_2\text{Br})$)とメタクリル酸メチル($\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_3)\text{COOCH}_3$)をモル比で2:1に混合した溶液をアルゴンガスのバーリングによって酸素を除いた後、照射された長鎖分岐型PTFE膜の入ったガラス容器中に膜が浸されるまで導入した。50°Cにして48時間反応させた。反応後、トルエン、ついでアセトンで洗浄し、乾燥した。実施例の式(1)によって求めたグラフト率は79%であった。得られた膜の全反射赤外スペクトルを測定した結果、波数619、790cm⁻¹にBr基の吸収が存在した。

【0069】この共グラフトした長鎖分岐型PTFE膜を耐圧オートクレーブに入れ、これに亜硫酸ナトリウム(Na₂SO₃)の20重量%(w t%)水溶液を加えて、溶液に膜を浸し、簡単にバーリングして空気を窒素に置換した。このオートクレーブを135°Cのオイルバスに入れ、30分間反応させた。冷却後、膜をオートクレーブから取りだし、水洗し、2Nの硫酸溶液中、60°Cで4時間処理した。本実施例で得られた膜のグラフト率、イオン交換容量、含水率、および、電気伝導度を下記の表1に示す。なお、各測定値は以下の測定によって求めた。

【0070】(実施例5) 実施例1と同様にγ線を90kGy照射して得た長鎖分岐型PTFE膜(厚さ約50μm)をコック付きのガラス製セパラブル容器(内径3cmφ×15cmH)に入れて脱気後アルゴンガスで置換した。この状態で長鎖分岐型PTFEに、再び、γ線(線量率10kGy/h)を60kGy室温で照射した。引き続いて、2-ブロモ-1,1,2,2-テトラフルオロエトキシトリフルオロエチレン($\text{CF}_2=\text{CF}(\text{OCF}_2\text{CF}_2\text{Br})$)と3-ブロモ-2,2,3,3-テトラフルオロプロピオキシトリフルオロエチレン($\text{CF}_2=\text{CF}(\text{OCH}_2\text{CF}_2\text{CF}_2\text{Br})$)をモル比で1:1に混合した溶液をアルゴンガスのバーリングによって酸素を除いた後、照射された長鎖分岐型PTFE膜の入ったガラス容器中に膜が浸されるまで導入した。50°Cにして48時間反応させた。反応後、アセトンで洗浄し、乾燥した。実施例の式(1)によって求めたグラフト率は39%であった。得られた膜の全反射赤外スペクトルを測定した結果、波数619、790cm⁻¹にBr基の吸収が存在した。

【0071】この共グラフトした長鎖分岐型PTFE膜を耐圧オートクレーブに入れ、これに亜硫酸ナトリウム(Na₂SO₃)の20重量%(w t%)水溶液にイソプロパノール(1:3(水))を加えた溶液で膜を浸し、簡単にバーリングして空気を窒素に置換した。このオートクレーブを120°Cのオイルバスに入れ、30分間反応させた。冷却後、膜をオートクレーブから取りだし、水洗し、2Nの硫酸溶液中、60°Cで4時間処理した。本実施例で得られた膜のグラフト率、イオン交換容量、含水率、および、電気伝導度を下記の表1に示す。なお、各測定値

は実施例1と同様にして求めた。

【0072】(実施例6) 実施例1と同様にγ線を90kGy照射して得た長鎖分岐型PTFE膜(厚さ約50μm)をコック付きのガラス製セパラブル容器(内径3cmφ×15cmH)に入れて脱気後アルゴンガスで置換した。この状態で長鎖分岐型PTFEに、再び、γ線(線量率10kGy/h)を60kGy室温で照射した。引き続いて、1,2,2-トリフルオロエチレンスルホニルフルオライド($\text{CF}_2=\text{CF}(\text{SO}_2\text{F})$)と2-ブロモ-1,1,2,2-テトラフルオロエトキシトリフルオロエチレン($\text{CF}_2=\text{CF}(\text{OCF}_2\text{CF}_2\text{Br})$)をモル比で1:1に混合した溶液をアルゴンガスのバーリングによって酸素を除いた後、照射された長鎖分岐型PTFE膜の入ったガラス容器中に膜が浸されるまで導入した。50°Cにして48時間反応させた。反応後、アセトンで洗浄し、乾燥した。実施例の式

(1)によって求めたグラフト率は28%であった。得られた膜の全反射赤外スペクトルを測定した結果、波数619、790cm⁻¹にBr基の吸収が存在した。

【0073】この共グラフトした長鎖分岐型PTFE膜を2Nのメタノール性NaOH溶液で、6時間処理後、水洗して乾燥させた。続いて、この共グラフトした長鎖分岐型PTFE膜を耐圧オートクレーブに入れ、これに亜硫酸ナトリウム(Na₂SO₃)の20重量%(w t%)水溶液を加えて、溶液に膜を浸し、簡単にバーリングして空気を窒素に置換した。このオートクレーブを135°Cのオイルバスに入れ、30分間反応させた。冷却後、膜をオートクレーブから取りだし、水洗し、2Nの硫酸溶液中、60°Cで4時間処理した。本実施例で得られた膜のグラフト率、イオン交換容量、含水率、および、電気伝導度を下記の表1に示す。なお、各測定値は以下の測定によって求めた。

【0074】(実施例7) 実施例1と同様にγ線を90kGy照射して得た長鎖分岐型PTFE膜(厚さ約50μm)をコック付きのガラス製セパラブル容器(内径3cmφ×15cmH)に入れて脱気後アルゴンガスで置換した。続いて、1,2,2-トリフルオロエチレンスルホニルフルオライド($\text{CF}_2=\text{CF}(\text{SO}_2\text{F})$)と2-ブロモ-1,1,2,2-テトラフルオロエトキシトリフルオロエチレン($\text{CF}_2=\text{CF}(\text{OCF}_2\text{CF}_2\text{Br})$)をモル比で1:1に混合した溶液をアルゴンガスのバーリングによって酸素を除いた後、長鎖分岐型PTFE膜の入ったガラス容器中に膜が浸されるまで導入した。この状態で、24時間、室温で放置した後、このモノマー溶液に浸った長鎖分岐型PTFEに、再び、γ線(線量率10kGy/h)を60kGy室温で照射(同時照射)した。この後、50°Cに24時間置いて、反応を完結させた。反応後、アセトンで洗浄し、乾燥した。実施例の式(1)によって求めたグラフト率は35%であった。得られた膜の全反射赤外スペクトルを測定した結果、波数619、790cm⁻¹にBr基の吸収が存在した。

【0075】この共グラフトした長鎖分岐型PTFE膜を2Nのメタノール性NaOH溶液で、6時間処理後、水洗して乾燥させた。続いて、この共グラフトした長鎖分岐型PTFE膜を耐圧オートクレーブに入れ、これに亜硫酸ナトリウム(Na₂SO₃)の20重量%(w t %)水溶液を加えて、溶液に膜を浸し、簡単にバーリングして空気を窒素に置換した。このオートクレーブを135°Cのオイルバスに入れ、30分間反応させた。冷却後、膜をオートクレーブから取りだし、水洗し、2Nの硫酸溶液中、60°Cで4時間処理した。本実施例で得られた膜のグラフト率、イオン交換容量、含水率、および、電気伝導度を下記の表1に示す。なお、各測定値は以下の測定によって求めた。

【0076】以上のように、実施例1～7で得られたイオン交換膜のイオン交換容量は1mEq/g以上と従来のフッ素系高分子イオン交換膜に比べて高く、高分子イオン交換膜として優れた特性を有している。

【0077】(実施例8) 実施例1～7で得られた膜の耐酸化性を測定した。測定方法は3cm x 3cmの大きさの試料膜を80°Cの3%過酸化水素溶液中に入れ、24時間後の重量変化、および、イオン交換容量を測定した。測定結果を、同じく下記の表1に示す。本実施例で得られた膜の耐酸化性は比較例3で得られたスチレングラフト膜に比べ、はるかに優れている。

【0078】(実施例9) 実施例3および実施例4で得られたスルホン化膜を3Nの硫酸溶液に浸漬し、スルホン酸基をH型とした。膜をメタノール、イソプロパノール、および、t-ブタノールの各アルコール溶液に浸けて60°C、3時間保持し、その後、室温まで一夜放冷した後、膜の寸法と厚さを測定した。結果を図1に示す。本実施例で得られた膜は、ナフィオン膜に比べメタノールなどによる膜の膨潤がほとんど認められないで、直接メタノール型燃料電池の膜材料として極めて有効である。

【0079】(比較例1、2) 下記の表1に示したナフィオン115、ナフィオン117(デュポン社製)について測定されたイオン交換容量、含水率、および、電気伝導度の結果を表1の比較例1、2に示す。

【0080】(比較例3) 実施例1で用いたγ線を90kGy照射して得た長鎖分岐型PTFE膜(厚さ約50μm)をコック付きのガラス製セパラブル容器(内径3cmφ x 15cmH)に入れて脱気後アルゴンガスで置換した。この状態で長鎖分岐型PTFEに、再び、γ線(線量率10kGy/h)を45kGy室温で照射した。アルゴンガスのバーリングによって酸素を除きアルゴンガス置換したスチレンモノマーを照射された長鎖分岐型PTFE膜の入ったガラス容器に、膜が浸されるまで導入した。容器内を攪拌し、60°Cで6時間反応させた。その後、膜をトルエン、続いてアセトンで洗浄し、乾燥した。グラフト率は93%であった。

【0081】このグラフト膜を0.5Mクロルスルホン酸(1,2-ジクロロエタン溶媒)に浸漬し60°C、24時間スルホン化反応を行った。その後、この膜を水洗いしてスルホン酸基とした。膜の耐酸化性を調べるために、得られた膜の3cm x 3cmの大きさの試料を80°Cの3%過酸化水素溶液中に入れ、24時間後の重量変化、および、イオン交換容量を測定した。測定結果を、下記の表1の比較例3に示す。

【0082】(比較例4) ナフィオン115膜を3Nの硫酸溶液に浸漬し、スルホン酸基をH型とした。膜をメタノール、イソプロパノール、および、t-ブタノールの各アルコール溶液に浸けて60°C、3時間保持し、その後、室温まで一夜放冷した後、膜の寸法と厚さを測定した。結果を図1に示す。ナフィオン膜はメタノールなどで膨潤し、直接メタノール型燃料電池の膜として使用に耐えない。

【0083】

【表1】

23
表1 高分子イオン交換膜の特性

	グラフト率(%)	イオン交換容量(meq/g)	電気伝導度($\Omega \cdot \text{cm}^{-1}$)	含水率(%)	耐酸化性
実施例 1	53	2.7 (0.7) ^{a)}	0.133	43	ほとんど変化無し
実施例 2	72	0.85	0.058	31	ほとんど変化無し
実施例 3	110	1.3	0.125	42	ほとんど変化無し
実施例 4	79	2.7 (0.9) ^{a)}	0.150	45	ほとんど変化無し
実施例 5	39	1.0	-d)	36	ほとんど変化無し
実施例 6	28	1.0	-d)	37	ほとんど変化無し
実施例 7	35	1.1	-d)	38	ほとんど変化無し
比較例 1 ナフィオン 115 ^{b)}	—	0.91	0.059	34	ほとんど変化無し
比較例 2 ナフィオン 117 ^{b)}	—	0.91 (0.903)	0.055 (0.045)	31 (18.7)	ほとんど変化無し
比較例 3	93	2.78	0.166	110	重量: 58% (42%減) イオン交換容量は0

a) *Electrochimica Acta*, 40(3), 335-344(1995)b) *J. Electrochem. Soc.*, 145, 107-110(1998); ただし、括弧内は実施例と同じ測定条件で求めた値。

c) 括弧内の数値はスルホン酸基の奇与分

d) 測定。

【0084】

【発明の効果】本発明のフッ素樹脂イオン交換膜は、広い範囲のイオン交換容量と優れた保水性、及び高い耐酸化性を有するフッ素系高分子イオン交換膜を安価に提供するものである。また、本発明のイオン交換膜は、特に*

* 燃料電池膜に適している。また、安価で耐久性のある電解膜やイオン交換膜として有用である。

【図面の簡単な説明】

【図1】アルコールと水の混合溶媒による膜の膨潤性を示す図である。

【図1】

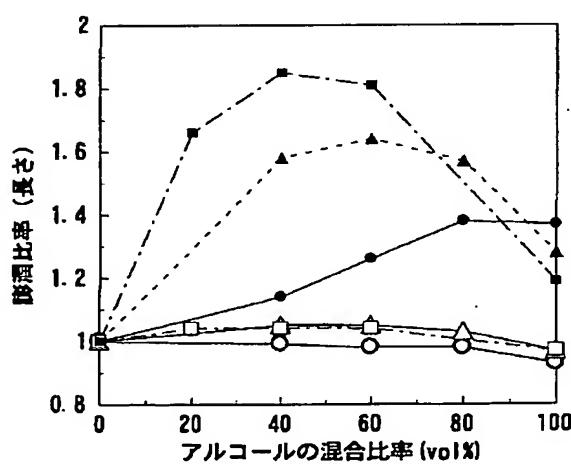


図1. アルコールと水の混合溶媒による膜の膨潤性

○, △, □: 実施例 3 および実施例 4 の膜; ●, ▲, ■: ナフィオン 117
○, ●: メタノール; △, ▲: イソプロパノール; □, ■: t-ブタノール

フロントページの続き

(51) Int. Cl.	識別記号	F I	テマコード (参考)
C 0 8 F	8/36	C 0 8 F	8/36
	259/08		259/08
H 0 1 B	1/06	H 0 1 B	1/06
	13/00		Z
// H 0 1 M	8/02	H 0 1 M	8/02
	8/10		P
(72) 発明者 森田 洋右		F ターム (参考)	4F071 AA27 AA77 AA78 AF03 AH02
群馬県高崎市綿貫町1233番地 日本原子力			AH15 BC01 FB01 FC01
研究所高崎研究所内			4J026 AA26 BA11 BA25 BA27 DB36
(72) 発明者 諏訪 武			EA08 FA07 GA08
群馬県高崎市綿貫町1233番地 日本原子力			4J100 AC23Q AC23R AC24R AC25R
研究所高崎研究所内			AC26P AC30R AJ02R AL03R
(72) 発明者 浅野 雅春			BA56S BB01Q BB03Q CA03
群馬県高崎市綿貫町1233番地 日本原子力			DA55 HA01 HB50 JA16 JA43
研究所高崎研究所内			5G301 CA30 CD01
(72) 発明者 西山 総治			5H026 AA06 BB00 BB10 CX05 EE19
大阪府茨木市下穂積1丁目1番2号 日東			HH05 HH08 HH09
電工株式会社技術企画部内			